

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Oktober 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/75216 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: D06M 15/39,
15/423, 15/263, 13/224, 11/79

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SCHOELLER TEXTIL AG [CH/CH]; Bahnhof-
strasse 17, Postfach, CH-9475 Sevelen (CH).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH01/00211

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. April 2001 (02.04.2001)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLAUS, Alfred
[CH/CH]; Oberortweg 19, CH-8802 Au (CH). MARTE,
Walter [AT/CH]; Bärenfelsstrasse 3, CH-9631 Utisbach
(CH). MEYER, Ulrich [CH/CH]; Kurvenstrasse 36,
CH-8006 Zürich (CH). WAEBER, Peter [CH/CH];
Primelweg 14b, CH-9230 Flawil (CH).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(74) Anwalt: DR. SCHNEIDER & PARTNER; Gotthard-
strasse 54, Postfach 530, CH-8027 Zürich (CH).

(30) Angaben zur Priorität:
660/00 4. April 2000 (04.04.2000) CH
1218/00 16. Juni 2000 (16.06.2000) CH
556/01 26. März 2001 (26.03.2001) CH

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM,
AT, AT (Gebrauchsmuster), AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (Ge-
brauchsmuster), DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, DK

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FINISH OF TEXTILE FIBRES, TISSUES AND FABRICS

(54) Bezeichnung: AUSRÜSTUNG VON TEXTILEN Fasern, GEWEBEN UND FLÄCHENGEBILDEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for applying a finishing layer to a textile carrier material. According to the inventive method, a water repellent layer or oil repellent layer, a so-called finishing layer is applied to a carrier material of the group of fibres, tissues and fabrics. The water or oil repellent finishing layer comprises at least two water or oil repellent components. A first component comprises at least one dispersing agent and a second component comprises at least one dispersed phase or a colloid. The dispersing agent and the dispersed phase are present in a gel state. The colloids of the dispersed phase are distributed in the dispersing agent in an anisotropic manner in such a way that the colloids are present in a concentrated form in the region of the finishing surface which forms a phase boundary layer between the finishing layer and the surrounding atmosphere. According to the finishing method and a first step thereof, the dispersion that is present as a colloidal solution is applied to the carrier material and is converted into a gel state in a subsequent step. The components of the dispersion are provided with an inherent capability of self-organisation. Said capability is used for obtaining the anisotropic distribution. The invention also relates to textile articles being provided with the novel water or oil repellent finishing layer. Said articles are equal or superior to products produced according to known finishing methods, with respect to the functional characteristics thereof and on the highest level. Said articles enable the chemicals which are ecologically harmful, might be harmful to health and are conventionally used to be entirely or partially replaced by novel compounds that are not in use until now.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Applikation einer Ausrüstungsschicht auf ein textiles Trägermaterial vorgeschlagen. Mit dem neuen Verfahren wird auf ein Trägermaterial aus der Gruppe von Fasern, Geweben und Flächengebilden eine Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht, eine sogenannte Ausrüstungsschicht appliziert. Die Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungsschicht umfasst mindestens zwei Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Komponenten, wobei eine erste Komponente mindestens ein Dispersionsmittel und eine zweite Komponente mindestens eine dispergierte Phase oder Kolloid umfasst und Dispersionsmittel und dispergierte Phase in einem Gelzustand vorliegen. Die Kolloide der dispergierten Phase sind anisotrop im Dispersionsmittel verteilt, so dass die Kolloide im Bereich der Ausrüstungs Oberfläche, welche eine Phasengrenzschicht zwischen Ausrüstungsschicht und umgebender Atmosphäre bildet, konzentriert vorliegen. Beim Ausrüstverfahren wird in einem ersten Schritt die in einem Sol-Zustand vorliegende Dispersion auf das Trägermaterial appliziert und in einem nachfolgenden Schritt in einen Gelzustand überführt. Die Komponenten der Dispersion besitzen eine inhärente Fähigkeit zur Selbstorganisation, welche zum Erzielen der anisotropen Verteilung genutzt wird. Es werden ebenfalls textile Artikel mit der neuen Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungsschicht vorgeschlagen, die in ihren funktionellen Eigenschaften den nach bekannten Ausrüstverfahren hergestellten Produkten auf höchstem Niveau ebenbürtig oder überlegen sind, es dabei aber erlauben, die heute standardmässig eingesetzten umweltschädlichen und gesundheitlich bedenklichen Chemikalien durch neue, bisher nicht gebräuchliche Verbindungen ganz oder teilweise zu ersetzen.

WO 01/75216 A1

BEST AVAILABLE COPY



(Gebrauchsmuster), DM, DZ, EE, EE (Gebrauchsmuster), ES, FI, FI (Gebrauchsmuster), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Gebrauchsmuster), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Ausrüstung von textilen Fasern, Geweben und Flächengebilden

Die Erfindung betrifft wasser- und ölabweisende textile Fasern und Flächengebilde sowie ein Verfahren zur Ausrüstung von textilen Fasern, Geweben und Flächengebilden, insbesondere zur Erzeugung von wasch- und reinigungsbeständigen wasser- und ölabweisenden Ausrüsteffekten auf textilen Fasern, Geweben und Flächengebilden. Diese Ausrüsteffekte werden allgemein als Hydrophobierungs- und Oleophobierungs-Ausrüstung bezeichnet.

In der Textilveredlung werden heute eine Vielzahl von Hydrophobierungsschemikalien angewendet, wobei einerseits zwischen wasch- und nichtwaschpermanenten und andererseits zwischen fluorcarbon- und nicht fluorcarbonhaltigen Hydrophobierungsmitteln unterschieden wird. Eine weitere Gruppe stellen die silikonhaltigen Hydrophobierungsmittel dar. Der Einsatz silikonhaltiger Hydrophobierungsmittel ist auch in Kombination mit Fluorcarbonharzen bekannt. Schwermetallhaltige Fettsäurederivate, insbesondere Paraffine mit metallorganischen Verbindungen, werden alleine und in Kombination mit Fluorcarbonharzen bei der Ausrüstung von textilen Fasern, Geweben und Flächengebilden eingesetzt.

Allen Hydrophobierungsmitteln gemeinsam ist ihr mehr oder weniger unpolarer, nicht wasserlöslicher Charakter, weshalb sie in Form von Emulsionen bzw. Mikroemulsionen verwendet werden.

Die nicht waschpermanenten Hydrophobierungsmittel haben heute eine geringe Bedeutung, da auch die Qualität der damit zu erzielenden Hydrophobierungseffekte nicht mehr den heutigen Standards und Anforderungen entspricht.

Die meistens anzutreffenden Produkte bzw. die damit gefertigten Ausrüstungen basieren auf reaktiven, fettmodifizierten α -

Aminoalkylierungsprodukten, Fluorcarbonharzen und Silikonderivaten bzw. deren Mischungen. Die besten Hydrophobierungseffekte lassen sich gemäss der heutigen Arbeitsweise nur mit Fluorcarbonharzen bzw. in Kombination mit fettmodifizierten, reaktiven, präpolykondensierten

α -Aminoalkylierungsprodukten (Extendern) und selbstvernetzenden Bindemitteln (Booster) erreichen.

Als fettmodifizierte reaktivgruppenhaltige Verbindungen werden all jene bezeichnet, welche parallel zu mindestens einer Reaktivgruppe einen oder mehrere Alkylreste ($C_8 - C_{25}$) kovalent gebunden enthalten. Die vorzugsweise angewendeten fettmodifizierten

α -Aminoalkylierungsprodukte sind γ -N-Methylolverbindungen von Fettaminen, Fettsäureamiden sowie mit Formaldehyd methylierte Harnstoffderivate, deren Methylolfunktionen auch teilweise verethert sein können.

Aufgrund des gesteigerten Umweltbewusstseins der Konsumenten auf der einen Seite und zunehmend strenger werdenden gesetzlichen Richtlinien auf der anderen Seite werden vermehrt Textilausrüstungen gefordert, welche auch neuesten Oekologiestandards gerecht werden. Dies bedeutet, dass sowohl die verwendeten Fasermaterialien als auch Farb- und Ausrüststoffe im weitesten Sinne umweltverträglich sein müssen. Der Konsument verlangt Textilien, die unbedenklich getragen werden können. Bei Kleidungsstücken bedeutet dies, dass sie hautverträglich und frei von allergieauslösenden Stoffen sein sollen, dabei aber höchste Ansprüche an Tragkomfort und Funktionalität erfüllen.

Während der Herstellung der Textilien muss die Unbedenklichkeit im Umgang mit den verwendeten Rohstoffen und Ausrüst- und Hilfsstoffe sichergestellt sein. Auch die unbedenkliche Entsorgbarkeit der während der Produktion und Veredelung anfallenden Abfallchemikalien, Abwässer und Abluft wird gefordert. Und im Sinne eines geschlossenen Systems sollen die

Textilen schlussendlich mit geringstmöglicher Umweltbelastung entsorgt oder recycelt werden können.

In der Summe führen diese Forderungen bereits heute zu einer Ächtung vieler Farbstoffe, halogenierter und silikonhaltiger Chemikalien sowie der Silikone selbst wie sie z.B. in den Hydrophobierungsausrüstungen von Bekleidungs- und technischen Geweben verwendet werden. Speziell halogenierte Ausrüstungsmittel führen bei deren Verwendung zu nur schwer entsorgbaren Abwasserinhaltsstoffen sowie zu Entsorgungsproblemen der damit ausgerüsteten technischen Textilien und Bekleidungsstücke nach abgelaufener Lebensdauer.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein neues Textilausrüstungsverfahren insbesondere zur Hydro- und Oleophobierung von Textilien (Wasserabstossung und Oelabweisung) zu realisieren, das es ermöglicht textile Fasern und Flächengebilde herzustellen, die in ihren funktionellen Eigenschaften den nach bekannten Ausrüstverfahren hergestellten Produkten auf höchstem Niveau ebenbürtig oder überlegen sind, es dabei aber erlauben die heute standardmässig eingesetzten Chemikalien durch neue, bisher nicht gebräuchliche Verbindungen ganz oder teilweise zu ersetzen.

Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung Hydro- und Oleophobierungen von Textilien zur Verfügung zu stellen, die es ermöglichen, eine mit der Zeit nachlassende hydro- oder Oleophobierungswirkung wieder ganz oder zumindest teilweise zu regenerieren.

Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Textilausrüstungsverfahren zur Verfügung zu stellen, welches es erlaubt, auf unerwünschte umweltunverträgliche Chemikalien zu verzichten, ohne bei der Qualität und Funktionalität der Ausrüstung Abstriche machen zu müssen.

Diese Aufgaben werden durch eine neue Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungsschicht gemäss Patentanspruch 1,

neue textile Artikel gemäss Patentanspruch 19 und ein neues Ausrüstverfahren gemäss Patentanspruch 23 gelöst.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist die Verwendung eines Dispersions-Systems (wobei Dispersionen auch Emulsionen umfassen) als ein "guest-host"-System, welches eine räumliche Selbstorganisation der Ausrüstkomponenten ermöglicht. Durch die Selbstorganisation der "guest"- und "host"-Komponenten, respektive der dispergierten Phase und des Dispersionsmittels kommt es zur anisotropen Verteilung der "guest"-Komponente oder dispergierten Phase innerhalb der "host"-Komponente innerhalb der Ausrüstungsschicht. Die "guest"-Komponente konzentriert sich in der fertigen Ausrüstungsschicht an der Ausrüstungsschichtoberfläche und dominiert dadurch die physikalischen, chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften an dieser Phasengrenzfläche zwischen der applizierten Ausrüstungsschicht und umgebender Atmosphäre.

Durch gelbildende Zusätze in der Wasserphase des Dispersions-Systems wie z.B. hochmolekulare lösliche Polysaccharide oder polare, vernetzende Komponenten wie z.B. Glycerin und methoxymethylolierte Harnstoffderivate tritt parallel zur erwähnten Selbstorganisation eine Membranbildung auf dem Gewebe ein. Bei diesem Vorgang teilt sich das zu Beginn homogene Dispersions-System in Abhängigkeit der Trocknungsbedingungen in zwei als Koazervat bezeichnete flüssige Phasen. Eine der beiden enthält vorwiegend die gelbildenden Polymeranteile, während die andere durch die unpolaren wasser- bzw. ölabstossenden Komponenten dominiert ist. Durch die während der Trocknung fortschreitende Vernetzungsreaktion und Desolvatation tritt eine Kontraktion des Polymergels auf, in deren Folge aus der vormals als Gel vorliegenden Struktur das Porensystem einer Membran entsteht.

Die fertige Ausrüstungsschicht stellt im wesentlichen eine Dispersion im Gelzustand dar. Das heterodisperse System kann zur Ausbildung kolumnarer Strukturen und damit zur Bildung einer mikrorauen Oberfläche auf dem ausgerüsteten Textil genutzt werden, welche einen so genannten "Lotus"-Effekt

aufweist. Dieses Phänomen ist aus der Natur bekannt (Ultrastructure and chemistry of the cell wall of the moss *Rhacocarpus purpurascens*: a puzzling architecture among plants [1,2]) und wird gemäss der vorliegenden Erfindung auf textile Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungen übertragen. Der natürliche "Lotus"-Effekt basiert auf einer dreidimensionalen Oberflächenstruktur, wobei die durch Selbstorganisation auf Blättern entstandenen Wachskristalle eine Mikrorauhigkeit erzeugen, welche den Selbstreinigungseffekt der Pflanze sehr begünstigt [3].

Die Selbstorganisation und Membranstrukturbildung, respektive der Trend zur partiellen Phasentrennung der "guest"- und "host"-Komponenten führt zur Anreicherung der hydrophoben oder oleophoben "guest"-Komponenten an der Oberfläche, respektive der Phasentrennschicht zwischen Ausrüstungsschicht und der Umgebungsluft. Die Selbstorganisation der "guest"- und "host"-Komponenten führt somit zu erheblich gesteigerten Hydrophobierungs- oder Oleophobierungseffekten an der Ausrüstungsschichtoberfläche im Vergleich zu einem gleichmässig verteilten System.

Das neue Ausrüstverfahren ermöglicht es, im Gegensatz zu den bekannten Verfahren, bei Bedarf ganz oder teilweise auf umweltunverträgliche Chemikalien zu verzichten. Die jeweils einzusetzenden Chemikalien werden einerseits aufgrund des Anforderungsprofiles der Ausrüstung und andererseits anhand ihrer physikalischen, chemischen und physikalisch-chemischen Eignung im Sinne der a) Entstehung der gewünschten dreidimensionalen Oberflächenstruktur (der kolumnaren Struktur zur Erzielung des "Lotus"-Effektes) und/oder b) einer sich ausbildenden inhärenten Phaseninstabilität der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsflotte ausgewählt.

Hierzu werden gemäss Patentanspruch 1 mindestens zwei unterschiedliche Hydrophobierungschemikalien sowie vernetzbare, gelstrukturbildende Chemikalien (Dispersionsmittel und dispergierte Phase) auf die Faser- oder Gewebeerfläche

appliziert, welche aufgrund ihrer physikalischen, chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften während eines anschliessenden Trocknungs- und Fixierprozesses die erwünschte Mikrorauigkeit und/oder eine inhärente Phaseninstabilität der Hydrophobierungsflotte ergeben.

Die Selbstorganisation und Membranbildung wird sowohl über die Phaseninstabilität als auch durch Phasenübergänge einer oder mehrerer Ausrüstkomponenten bestimmt.

Wesentliche Eigenschaften des Hydrophobierungssystems sind somit unterschiedliche Aggregatzustände der Hydrophobierungskomponenten und/oder die thermodynamische Instabilität der Mischphase (Öl in Wasser Emulsion), in deren Folge eine der Hydrophobierungskomponenten sich im Rahmen eines Selbstorganisationsprozesses verstärkt an der Grenzschicht (Flüssigkeits-/Gasphase, oder Fest-/Gasphase) ähnlich einem Tensid orientiert oder beispielsweise kolumnare Strukturen entstehen lässt. Die beim Auftragen solförmige Dispersion wird im weiteren Verfahren in einen Gelzustand überführt. Hierbei bildet eine der Hydrophobierungskomponenten, nämlich der "host" oder das Dispersionsmittel eine amorphe Matrix oder Membranstruktur, in welche die Zweitkomponente, nämlich der "guest" oder die dispergierte Phase eingelagert ist, entsprechend einem "guest-host"-System.

Die Zweit- oder "guest"-Komponenten lassen sich anhand ihrer funktionalen Eigenschaften grob in zwei Gruppen einteilen. Einerseits kann von "Lotus"-Komponenten gesprochen werden, und andererseits von "Micellen"-Komponenten. Beide Gruppen von Komponenten besitzen während der Trocknung bis zu deren Fixierung eine gewisse Mobilität, welche für die Selbstorganisation und somit für den gewünschten Hydrophobierungs- oder Oleophobierungseffekt von entscheidender Bedeutung ist.

Die neue Ausrüstungsschicht ermöglicht es den Gelzustand von Dispersionsmittel und dispergierter Phase durch Energiezufuhr zumindest teilweise reversibel in einen Sol-Zustand zu

überführen. Dies erlaubt es, vor allem nach längerer Beanspruchung der Ausrüstungsschicht, die nachlassende Hydro- oder Oleophobie, wieder ganz oder zumindest teilweise zu regenerieren. Dabei muss keinerlei Material von aussen zugeführt werden. Die Fähigkeit zur Selbstorganisation und die Mobilität der Kolloide in der solförmigen Dispersion führt zur Reorganisation und Konzentrierung an der Oberfläche der Ausrüstungsschicht, der Grenzschicht zum umgebenden Medium. Im einfachsten Fall kann die wasser- oder ölabstossende Wirkung eines textilen Artikels mit der neuen Ausrüstungsschicht schon durch einfaches Erhitzen im Wäschetrockner aufgefrischt werden.

Das beschriebene "guest-host"-System kann, gemäss dem Anforderungsprofil der Ausrüstung durch zusätzliche Komponenten erweitert werden. Beispiele sind die Mitverwendung polymerer Filmbildner, um einerseits die Haftung auf dem Textilmaterial und andererseits die Waschpermanenz der Ausrüstung zu verbessern.

Von wesentlicher Bedeutung für die Selbstorganisation bzw. Ausbildung von kolumnären Strukturen ist die Herstellung der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsflotten. Hierzu wird die mengenmässige Hauptkomponente (Extender) des Hydrophobierungs- oder Oleophobierungssystems in eine wässrige Emulsion gebracht, in welche die Zweitkomponente, die in der Regel noch unpolarer als die Hauptkomponente ist, einemulgiert wird. Parallel dazu wird eine zweite Lösung, welche die gelbildenden Chemikalien, also den polymeren Binder und allfällige Katalysatoren enthält hergestellt. Mit den beiden Lösungen wird eine Oel-in-Wasser-Emulsion erzeugt indem die Hydrophobierungsmittel enthaltende Emulsion in die wässrige, die Gelierungschemikalienenthaltende Lösung einemulgiert wird. Das Emulgieren der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Komponenten erfolgt z.B. mit schnell drehenden Rühr- (Rotor/Stator-Prinzip) oder Hochdruck-Mischsystemen. Die so hergestellten Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsflotten werden mit industrieüblichen Applikationstechniken wie Foulardieren, Beschichten, Sprühen oder Schäumen auf das Textilgut aufgetragen.

Zur besseren Haftung der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht können speziell bei synthetischen Fasermaterialien Haftschichten aufgebracht werden, welche auch als Primer-Schichten bezeichnet werden. Das Ziel der Erstellung einer Primer-Schicht bei Synthesegewebe ist die Bereitstellung direkt oder indirekt polymerfixierter Reaktivgruppen zur kovalenten Fixierung der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs- bzw. Binderchemikalie der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht. Primer-Schichten bei nativen Fasermaterialien dienen beispielsweise zur Steuerung der Quellung oder der oft parallel zur Hydrophobierung oder Oleophobierung geforderten Knitterfreiheit.

Die Erzeugung von Primerschichten und deren Anwendung sind vom chemischen Charakter des Trägermaterials abhängig. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen bei Trägermaterialien aus synthetischen oder Regenerat-Fasern, Geweben oder Flächengebilden die Primerschicht entweder direkt aus einer modifizierten Trägermaterialoberfläche zu formen, oder vernetzte natürliche oder synthetische Hydroxyl-, Carbonyl-, Amino- oder Thiolgruppen-haltige Polymere auf das Trägermaterial aufzubringen. So bieten zum Beispiel Polyester-materialien die Möglichkeit via Teilverseifung des Polyesters polymerfixierte Hydroxyl- und Carboxylgruppen zu erzeugen. Bei diesen Teilverseifungen werden obere Schichten des Polyestermaterials entfernt, die anteilig 0.01 bis 1% des Polyestermaterials, vorzugsweise 0.2 bis 0.4%, entsprechen. Indirekt polymerfixierte Reaktivgruppen können beispielsweise durch das Aufbringen von natürlichen oder synthetischen hydroxylgruppenhaltigen Polymeren wie Lignin, Polysacchariden, Polyvinylalkohol etc. und anschliessendes Vernetzen mit beispielsweise Isocyanaten oder α -Aminoalkylierungsprodukten wie z.B. Dimethylolethylenharnstoff oder Hexamethylolmelamin-Derivaten erzeugt werden.

Die in Kombination mit den Hydrophobierungsmitteln eingesetzten polymeren Binder oder Gelbildner können vernetzbare, polykondensierte Formaldehydharze (Luwipal 66 der Firma BASF)

oder deren Einzelkomponenten, präpolymere Acryl- oder Methacrylsäurederivate, Isocyanate, Polyurethane etc. in Verbindung mit mehrfach-reaktivgruppentragenden Verbindungen wie z.B. Polysacchariden, Glycerin oder Gelatine sein. Alle Binder- beziehungsweise Gelierungssysteme zeichnen sich durch eine begrenzte Wassermischbarkeit aus, welche sie inhärent oder nach entsprechender thermischen Behandlung als Eigenschaft besitzen.

Als Hydrophobierungshauptkomponenten, auch als Extender bezeichnet, können monomere oder präpolymere bzw. präpolykondensierte, jedoch immer fettmodifizierte unpolare Acrylate, Methacrylate, Isocyanate oder Epoxyd- und Harnstoffderivate, welche sich durch eine thermische Behandlung und entsprechende Katalysatoren waschbeständig auf dem Textilgut fixieren lassen, eingesetzt werden.

Die "guest"-Komponente oder dispergierte Phase, welche aufgrund ihrer Eigenschaften vorwiegend für die Selbstorganisation der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht (Phasenseparation) und die Ausbildung kolumnarer Strukturen mit gerichteter Orientierung an der Phasengrenzfläche verantwortlich ist, kann je nach Anforderungsprofil der Ausrüstung aus sehr unterschiedlichen, jedoch immer sehr unpolaren, wasser- oder ölabstossenden Hilfsstoffen bestehen.

- Speziell zu erwähnen sind Silikonöle, fettmodifizierte Ester, Ether oder Amide (wie zum Beispiel Glycerinester und -ether, Sorbitanester und -ether) als hochsiedende, unpolare Flüssigkeiten, welche während des Fixierprozesses zur Phasengrenzfläche (Festkörper/Gas) diffundieren und in einer den Hydrophobierungs- oder Oleophobieeffekt begünstigenden Position fixiert werden.
- Eine weitere Gruppe stellen Fettsäureester, Alkylether (C_{12} - C_{25}) und beispielsweise polykondensierte Fettsäureamide dar, welche als Feststoffe in die Hydrophobierungs- oder Oleophobieemulsion eindispersiert werden und während

der anschliessenden thermischen Fixierung ganz oder nur teilweise schmelzen und im Sinne des gewünschten Effektes die Phasengrenzfläche mit ihren physikalischen Eigenschaften dominieren.

- Eine dritte Gruppe umfasst Substanzen, welche kolumnare Strukturen ausbilden. Hierzu zählen z.B. mikronisierte Wachse (Partikelgrössen von 0.1 - 50 μm , vorzugsweise um die 20 μm) wie z.B. Polyolefin- und Fettsäureamidwachse sowie Wachse als fettmodifizierte Aminoalkylierungsprodukte und hydrophobe Siliziumdioxidpartikel (Partikelgrössen von 5 bis 100 nm), vorzugsweise Nanopartikel mit Partikelgrössen von 5 bis 50 nm, die ebenfalls in die Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsflotte eindispersiert und anschliessend in der Ausrüstungsschicht fixiert werden. Beispiele solcher Substanzen sind Ceridust-Wachse (Clariant) oder Aerosile (Degussa), welche bevorzugt angewendet werden.

Die anschliessenden Beispiele geben einen Einblick in die Effizienz des Verfahrens.

Beispiel 1: Auf ein Polyestergewebe mit einem Quadratmetergewicht von 180 g wird durch Teilverseifung (0.3 %) eine Primer-Schicht zur Haftvermittlung zwischen Polyester und Hydrophobierungsschicht erzeugt. Das so vorbehandelte Gewebe wird mit einer Hydrophobierungsflotte mit einem Flottenauftrag von ca. 60 % imprägniert, anschliessend getrocknet und bei 150 °C während 3 Minuten kondensiert. Die Hydrophobierungsflotte enthält die folgenden Komponenten:

Wasser	923.5	ml/l
Zitronensäure	5	g/l
Aluminiumsulfat	0.5	g/l
Perapret HVN (Binder)	26	g/l
Guar (Gelbildner)	2	g/l
Phobotex FTC (Extender)	40	g/l

Glycerin-Monooleat

5

g/l

Das hydrophobierte Gewebe zeichnet sich durch sehr gute Testnoten aus, wie sie üblicherweise nur bei Verwendung von Fluorcarbonharzen bzw. Silikonimprägnierungen zu erhalten sind (Tab. 1). Als Bewertungskriterien dienen der Spraytest nach ISO 4920-1981, die Abperlnote nach Bundesmann (ISO 9865/1993) sowie die gravimetrisch ermittelte, prozentuale Wasseraufnahme während des Beregnungstestes.

Tab. 1: Testwerte der Hydrophobierung

	Original	nach 3 Wäschen (gem. EN 26330)
Spraytest	100 %	100 %
Wasseraufnahme	9 %	12 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/4, 10'/4

Beispiel 2: Auf einem Polyestergewebe mit einem Quadratmetergewicht von 250 g wird durch Teilverseifung (0.5 %) eine Primer-Schicht erstellt. Das so vorbehandelte Gewebe wird auf einem Foulard mit einem Flottenauftrag von 55 % imprägniert und kontinuierlich auf einem Spannrahmen bei 80 °C getrocknet. Die Fixierung der Hydrophobierungsausrüstung erfolgt bei 160 °C während drei Minuten.

Die Hydrophobierungsflotte enthält neben den übrigen Komponenten hydrophobierte Siliziumdioxid-Nanopartikel (Aerosil R812S), welche für die kolumnaren Strukturen der Hydrophobierungs-Schicht verantwortlich sind.

Wasser	757	ml/l
Essigsäure	5	g/l
Aluminiumsulfat	0.5	g/l
Glycerin	3	g/l
Lyofix CHN	9	g/l
Cerol EWL	220	g/l
Tripalmitin	4	g/l
Aerosil R812S	1.5	g/l

Das behandelte Gewebe zeichnet sich neben sehr guten Hydrophobierungsergebnissen (Tab. 2), durch einen sehr weichen "trockenen" Griff aus; dies im Unterschied zu Silikon-Hydrophobierungen, welche einen glatten Griff erzeugen. Ein weiterer Vorteil ist die verbesserte Schiebefestigkeit des Gewebes. Die Bewertungskriterien sind analog jenen des Beispiels 1.

Tab. 2: Testwerte der Hydrophobierung

	Original	nach 3 Wäschen
Spraytest	100 %	100 %
Wasseraufnahme	7 %	9 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/5, 10'/5

Beispiel 3: Ein abgekochtes und gebleichtes Baumwollgewebe mit einem Quadratmetergewicht von 150 g wird vor der Hydrophobierung mit einer Vernetzer enthaltenden Lösung imprägniert, um bei späterer Wasserkontamination das Eindringen des Wassers in die Fasern bzw. die Faserquellung zu minimieren. Zur Herstellung dieser Primer-Schicht enthält die Imprägnierflotte 10 g/l Rucon FAN (Rudolf Chemie), 3 g/l Zitronensäure, 5 g/l Magnesiumchlorid und 10 g/l Perapret HVN (BASF). Nach der Imprägnierung mit der Primer-Flotte wird das Gewebe bei 110 °C während zwei Minuten getrocknet. Nun erfolgt

die Applikation der Hydrophobierungsflotte, welche sämtliche Komponenten zur Erzeugung des durch Phasenseparation entstehenden Hydrophobierungseffektes enthält.

Wasser	922.3	ml/l
Guar	2	g/l
Citronensäure	3	g/l
Aluminiumsulfat	1	g/l
Phobotex FTC	50	g/l
Methacrylsäuredodecylester	15	g/l
Harnstoffperoxid	1.5	g/l
Eisensulfat	0.2	g/l
Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	5	g/l

Nach der auf einem Foulard durchgeführten Gewebeamprägung (Flottenauftrag 72 %) erfolgt die Trocknung bei 100 °C auf einem Spannrahmen. Die Fixierung der Hydrophobierungs-Chemikalien wird ebenfalls auf einem Spannrahmen bei 160°C während zwei Minuten durchgeführt.

Die auf diese Weise erzeugte Hydrophobierung zeigt analoge Prüfwerte wie sie für die Beispiele 1 und 2 gefunden wurden.

Tab. 3: Testwerte der Hydrophobierung

	Original	nach 3 Wäschen
Spraytest	100 %	100 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/5, 10'/5

Beispiel 4: Ein vorbehandeltes und gefärbtes Baumwoll-/Polyestergewebe (70/30) mit einem Quadratmetergewicht von 120 g wird zur nachfolgenden Vernetzung des Baumwollanteiles mit einer Vernetzerlösung imprägniert und bei 130 °C getrocknet und vorkondensiert. Als Vernetzer dient ein formaldehydarmes Harnstoffderivat (Dimethoxy-ethylenharnstoff), unter Verwendung

von Cirtonensäure und Magnesiumchlorid als Katalysatoren.

In einem zweiten Arbeitsgang erfolgt die Oleophobierung des Gewebes indem eine Flotte mit den folgenden Komponenten auf das Gewebe appliziert und während einer Minute bei 120 °C getrocknet wird. Die Flottenaufnahme beträgt 65 % bezogen auf das Gewebetrockengewicht.

Wasser	953	ml/l
Essigsäure 60 %	1	ml/l
Ruco-Guard EPF 1561	40	g/l
Ruco-Guard LAD	4	g/l
Aerosil R812S	2	g/l

Die Fixierung wird auf dem Spannrahmen bei einer Temperatur von 160 °C, während einer Minute durchgeführt.

Das ausgerüstete Gewebe zeigt sehr gute wasser- und ölabweisende Eigenschaften wie dies die Testwerte der Tabelle 4 zeigen.

Tab.4: Messwerttabelle der Oleophobierung

	Original	nach 3 Wäschen
Spraytest	100 %	100 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/5, 10'/5
Oelabweisung*	6	6

* gemäss AATCC Test Method 118-1997 (Oil repellency: Hydrocarbon Resistance Test)

Beispiel 5: Ein Doppelgewebe mit folgender Komposition: 80% Polyami, 10% PES-Coolmax® und 10% Lycra mit einem Quadratmetergewicht von 170 g wird mit einer geschäumten Flotte beschichtet, um das Gewebe vorwiegend einseitig zu hydrophobieren. Die Beschichtungsflotte enthält sämtliche Chemikalien zur Erzielung des Hydrophobierungseffektes und zur Ausbildung kolumnarer Strukturen.

Wasser	914.5	g/l
Citronensäure	5	g/l
Aluminiumsulfat	0.5	g/l
Phobotex FTC	60	g/l
Glycerin	3	g/l
Lyofix CHN	10	g/l
Tripalmitin	4	g/l
Ceridust 9615A	3	g/l

Die Hydrophobierungsflotte wird über ein schaumerzeugendes Aggregat in die Beschichtungsvorrichtung des Spannrahmens dosiert und so einseitig auf das Gewebe aufgebracht. Die Trocknung erfolgt bei einer Kühlgrenztemperatur von ca. 50 °C auf dem erwähnten Spannrahmen, auf dem anschliessend auch die Kondensation/Fixierung durchgeführt wird. Diese erfolgt bei 160 °C während zwei Minuten.

Die mit dieser Ausrüstung erzielten Effekte (Tab. 5) zeigen eine sehr gute wasserabstossende Wirkung bei gleichzeitig gutem Feuchtigkeitstransport, welcher für Sportbekleidung sehr wichtig ist.

Tab. 5: Prüfdaten der Ausrüstung

	Original	nach 3 Wäschen
Spraytest	100 %	100 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/4, 5'/4, 10'/4
Wasseraufnahme	7 %	13 %

Beispiel 6: Ein Polyamidgewebe mit einem Quadratmetergewicht von 150 g wird mit einer Flotte imprägniert, deren Inhaltstoffe aufgrund der bei der Fixierung eintretenden Selbstorganisation der Komponenten, kolumnare Strukturen ausbilden. Wollpol A 702 (sauer vernetzendes Acrylpräpolymer, Firma Reichhold) und Acrylstearat sind Teile des Bindersystems zur besseren Fixierung des Phobotex FTC, welches in der Flotte mikrodispers emulgiert ist. Die Hydrophobierungsflotte wird mittels eines Foulards auf das Gewebe appliziert, wobei dieses anschliessend auf einem Spannrahmen getrocknet und kondensiert wird. Die Hydrophobierungsflotte besteht aus den folgenden Komponenten:

Wasser	825.5	ml/l
Isopropanol	50	ml/l
Meypro-Guar Casaa M-200	2	g/l
Magnesiumchlorid x 6 H ₂ O	4	g/l
Wollpol A 702 50 %	30	g/l
Acrylstearat	10	g/l
Phobotex FTC	75	g/l
Azoisobutyronitril	0.5	g/l

Die Trocknungstemperatur beträgt 60 °C und die Kondensationsbedingungen liegen bei 150 °C und 2.5 Minuten Behandlungsdauer.

Die so durchgeführte Hydrophobierungsausrüstung zeichnet sich durch sehr gute Effekte aus, welche in Tabelle 6 ausgewiesen werden. Das auf diese Weise hydrophobierte Gewebe eignet sich hervorragend für die Verwendung von Sportswear-Artikel.

	Original	nach 3 Wäschen
Spraytest	100 %	100 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/5, 10'/5
Wasseraufnahme	3 %	8 %

Anhand von zwei weiteren Anwendungsbeispielen wird im folgenden ein "host"-System auf Acrylatbasis beschreiben. Der Ersatz der oben beschriebenen stearinmodifizierten Melamin-formaldehydharze durch stearinmodifiziertes Polyacrylat hat sich unter anderem vorteilhaft für die Emulsionsstabilität erwiesen.

Es wurden verschiedene modifizierte Acrylsäure- und Methacrylsäure-monomere (wie zum Beispiel: Acrylsäure-dodecylester, Methacrylsäure-dodecylester, Acrylsäure- und Methacrylsäureester mit endständiger Tertiärbutylgruppierung, Acrylsäure- und Methacrylsäureester mit Trimethylsilangruppierung) untersucht, welche durch Emulsionspolymerisation ein statisch modifiziertes, schmelzfähiges, vernetzbares Präpolymer ergeben.

Beispiel 7: Ein Polyestergewebe mit einem Quadratmetergewicht von 230 g wird mit einer Hydrophobierungsflotte imprägniert, deren "host"-Komponente aus stearylmodifiziertem, vernetzbarem Acrylpräpolymer besteht. Die Herstellung des Acrylpräpolymers erfolgt nach einem Emulsionspolymerisationsverfahren. Das Acrylpräpolymers gelangt als 20 - 40 %ige Stammemulsion zur Anwendung. Zur besseren Stabilisierung des "guest-host"-Systems wird das Triglycerid ("guest"), welches im Zuge der Fixierung auf dem Gewebe zur Schichtoberfläche migriert, bereits während der Acrylatemulsionsherstellung zugemischt. Die, das Acrylpräpolymer und das Triglycerid enthaltende, Stammemulsion wird anschliessend in Verbindung mit den übrigen Chemikalien gemäss der folgenden Vorschrift in eine Wasservorlage eingerührt. Das stearylmodifizierte Acrylpräpolymer zeichnet sich durch eine sehr gute Filmbildung aus, welche während der Trocknung im Temperaturbereich von 60 - 90 °C stattfindet.

Wasser	733	g/l
Isopropanol	80	g/l
Sorbitanmonolaurat (Span 20)	2.5	g/l
Acrylatstamm- emulsion 32 %	180	g/l
Aerosil R 812 S	4.5	g/l

Die Hydrophobierungsflotte wird durch Imprägnierung des Gewebes appliziert. Das Auftragsgewicht beträgt 48 % bezogen auf das Gewebetrockengewicht. Die Trocknungsbedingungen liegen bei 110 °C während 1.5 Minuten. Die anschliessende Kondensation wird bei 150 °C während 2 Minuten durchgeführt.

Die auf Acrylatbasis hergestellte Hydrophobierungsausrüstung ist bezüglich der Hydrophobierungskriterien direkt mit den Phobotex-Ausrüstungen vergleichbar, jedoch mit den Vorteilen einer wesentlich höheren Flottenstabilität und einer praktisch formaldehydfreien Ausrüstung.

	Original	nach 3 Wäschen
Spraytest	100 %	100 %
Wasseraufnahme	6 %	8 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/4, 10'/4

Beispiel 8: Ein Polyestergewebe, dessen Verwendungszweck im Sportswear-Artikelsektor liegt, wird mit einer Hydrophobierungsausrüstung versehen, welche dem bereits mehrfach erwähnten "guest-host"-Prinzip entspricht. Das "host"-System wird von einem Acrylpräpolymer gebildet, welches aus einem Monomergemisch, bestehend aus Methacrylsäure, Methacrylsäuredodecylester und Tertiär-butyl-amino-ethyl-methacrylat (SERPOL QMO 204) nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt wird. Zur Herstellung der

Acrylatstammemulsion wird dem Monomergemisch 10 % eines Stearyltriglycerides bezogen auf die Monomermasse beigemischt. Der Feststoffgehalt der Acrylatstammemulsion beträgt 35 %. Das, das Triglycerid enthaltende Acrylpräpolymer zeigt ein hervorragendes Schmelzverhalten bei 50 - 90 °C, verbunden mit der erwünschten Filmbildung und der eigendynamischen Orientierung des Triglycerides an der Schichtoberfläche. Zur Herstellung der Hydrophobierungsflotte wird die Acrylatstammemulsion zusammen mit den übrigen, teils vordispersierten Chemikalien (z.B. Aerosil R 812 S) in eine Wasservorlage eingerührt.

Wasser	794	g/l
Isopropanol	50	g/l
Acrylatstamm- emulsion 35 %	150	g/l
Aerosil R 812 S	5	g/l
Polyvinylpyrrolidon K 90	1	g/l

Die Applikation erfolgt durch Imprägnierung des Gewebes mit einem Flottenauftrag von 55 %. Die anschliessende Trocknung wird bei 110 °C während 1.5 Minuten durchgeführt. Durch die nachfolgende Kondensation tritt eine Selbstvernetzung des Acrylpräpolymers ein, woraus eine sehr hohe Waschbeständigkeit resultiert.

Die nach dieser Vorschrift ausgerüsteten Gewebe zeigen sehr gute Hydrophobierungseigenschaften mit einer hohen Waschbeständigkeit, wie sie sonst nur mit fluorierten Hydrophobierungsmitteln erreicht werden.

	Original	nach 3 Wäschen
Spraytest	100 %	100 %
Wasseraufnahme	5 %	7 %
Abperlnoten	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/5, 10'/5

Literatur:

- [1] H.G.Edelmann, C. Neinhuis, M. Jarvis, B. Evans, E. Fischer, W. Barthlott
"Ultrastructure and chemistry of the cell wall of the moss Rhacocarpus purpurascens: a puzzling architecture among plants",
Planta (1998) 206, 315-321
- [2] PCT/EP95/02934,
Prioritätsdaten: P 44 26 962.5 vom 29.07.1994
Anmelder: W. Barthlott,
Titel: "Self- cleaning surfaces of objects and process for producing same"
- [3] W. Barthlott, C. Neinhuis,
"Nur was rauh ist, wird von selbst sauber"
Technische Rundschau Nr. 10 (1999), 56 - 57

Patentansprüche

1. Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungsschicht umfassend mindestens zwei Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Komponenten, wobei eine erste Komponente mindestens ein Dispersionsmittel und eine zweite Komponente mindestens eine dispergierte Phase oder Kolloid umfasst und Dispersionsmittel und dispergierte Phase in einem Gelzustand vorliegen und wobei Kolloide der dispergierten Phase anisotrop im Dispersionsmittel verteilt sind, so dass die Kolloide im Bereich einer Ausrüstungsschichtoberfläche, welche eine Phasengrenzschicht zwischen Ausrüstungsschicht und umgebender Atmosphäre bildet, konzentriert vorliegen.
2. Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausrüstungsschichtoberfläche eine gegenüber dem Dispersionsmittel gleichwertige oder gesteigerte Hydro- oder Oleophobie aufweist.
3. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierte Phase hydro- oder oleophobe Kolloide umfasst, welche an der Ausrüstungsschichtoberfläche konzentriert in einer den Hydrophobierungseffekt begünstigenden räumlichen Anordnung vorliegen.
4. Dispergierte Phase gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine unpolare, wasserabstossende Verbindung oder eine Kombination solcher Verbindungen aus einer der folgenden Gruppen umfasst:
 - Silikonöle, fettmodifizierte Ester und Ether als hochsiedende, unpolare Flüssigkeiten,
 - Fettsäureester, C₁₂ bis C₂₅ Alkylether und polykondensierte Fettsäureamide als Feststoffe.

5. Dispergierte Phase gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die hochsiedenden, unpolaren Flüssigkeiten Glycerinester oder -ether oder Sorbitanester oder -ether umfasst.
6. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierte Phase feste Partikel umfasst, welche an der Ausrüstungsschichtoberfläche kolumnare Strukturen mit gerichteter Orientierung ausbilden, so dass die Mikrorauigkeit der Oberfläche einen "Lotus"-Effekt erzeugt.
7. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierte Phase mindestens eine Verbindung oder eine Kombination von Verbindungen aus einer der folgenden Gruppen umfasst:
 - mikronisierte Wachse mit Partikelgrössen zwischen 0.1 und 50 μm ,
 - Wachse als fettmodifizierte Aminoalkylierungs- oder Polyamidprodukte,
 - hydrophobe Siliziumdioxid-Nanopartikel mit Partikelgrössen zwischen 5 - 50 nm.
8. Dispergierte Phase gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie mikronisierte Wachse aus der Gruppe der Polyolefin- und Fettsäureamidwachse, und hydrophobisiertes Siliziumdioxid umfasst.
9. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispersionsmittel mindestens ein Hydrophobierungsmittel oder eine Kombination von Hydrophobierungsmitteln umfasst.
10. Hydrophobierungsmittel gemäss Anspruch 9 aus der Gruppe fettmodifizierter, unpolarer Acrylate, Methacrylate, Isocyanate, Epoxydderivate und Harnstoffderivate.

11. Hydrophobierungsmittel gemäss Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, dass sie monomer, präpolymer oder präpolykondensiert sind.
12. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispersionsmittel einen polymeren Binder umfasst.
13. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Binder vernetzte präpolykondensierte Formaldehydharze oder deren Einzelkomponenten oder präpolymere Verbindungen oder deren Einzelkomponenten aus der Gruppe der Acrylsäurederivate, Methacrylsäurederivate, Isocyanate, Polyurethane umfasst.
14. Präpolymere gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus der Gruppe der modifizierten Acrylsäure- und Methacrylsäuremonomeren ausgewählt sind.
15. Präpolymere gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie Verbindungen aus der Gruppe der Acrylsäuredodecylester, Methacrylsäuredodecylester, Acrylsäure- und Methacrylsäureester mit endständiger Tertiärbutylgruppierung, Acrylsäure- und Methacrylsäureester mit Trimethylsilangruppierung umfassen, welche durch Emulsionspolymerisation in statisch modifizierte, schmelzfähige, vernetzbare Präpolymere überführbar sind.
16. Ausrüstungsschicht gemäss einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Binder mehrfach-reaktivgruppentragende Verbindungen umfasst.

17. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrfach-reaktivgruppentragenden Verbindungen einzeln oder in Kombination aus der Gruppe von Polysacchariden, Glycerin und Gelatine ausgewählt sind.
18. Ausrüstungsschicht gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gelzustand von Dispersionsmittel und dispergierter Phase durch Energiezufuhr zumindest teilweise reversibel in einen Sol-Zustand überführbar ist.
19. Textiler Artikel umfassend ein Trägermaterial ausgewählt aus einer Gruppe, welche textile Fasern und Flächengebilde umfasst, und eine auf dem Trägermaterial angebrachte Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungsschicht gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche.
20. Textiler Artikel gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Trägermaterial und Hydrophobierungs- oder Oleophobierungs-Ausrüstungsschicht eine Primerschicht zur verbesserten Haftung und Anbindung der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht angeordnet ist.
21. Textiler Artikel gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Textilgut native Materialien umfasst und die Primerschicht bezüglich Textilgutes quellungsreduzierende und vernetzende Komponenten enthält.
22. Textiler Artikel gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial synthetische und Regenerat-Fasern, Gewebe oder Flächengebilde umfasst und die Primerschicht von einer modifizierten Trägermaterialoberfläche oder vernetzten natürlichen oder synthetischen Hydroxyl-, Carbonyl-, Amino- oder Thiolgruppenhaltigen Polymeren gebildet ist.

23. Verfahren zur Applikation einer Ausrüstungsschicht auf ein textiles Trägermaterial aus der Gruppe von Fasern, Geweben und Flächengebilden mit einer Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht
wobei in einem ersten Schritt eine mindestens ein Dispersionsmittel und eine dispergierte Phase umfassende Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13 auf das Trägermaterial appliziert wird, wobei die Dispersion während des Applizierens in einem Sol-Zustand vorliegt und in einem nachfolgenden Schritt die Dispersion in einen Gelzustand überführt wird.
24. Ausrüstverfahren gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausrüstungsschicht bis zu einem Trocknungsgrad von annähernd 5% getrocknet wird.
25. Ausrüstverfahren gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion durch eine Oel-in-Wasser (O/W) Emulsion des hydrophoben Dispersionsmittels in Wasser und anschliessendes Einemulgieren der dispergierten Phase hergestellt wird.
26. Ausrüstverfahren gemäss Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Gel-Zustand durch Energiezufuhr zumindest teilweise reversibel in den Sol-Zustand überführbar ist.
27. Ausrüstverfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Applikation der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht die Oberfläche des Trägermaterials mit einer Primerschicht zur verbesserten Haftung der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht versehen wird.

28. Ausrüstverfahren gemäss Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Primerschicht indirekt oder direkt am Trägermaterial fixierten Reaktivgruppen zur kovalenten Bindung der Hydrophobierungs- oder Oleophobierungsschicht bereitgestellt werden.
29. Ausrüstverfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial Baumwollmaterial aus der Gruppe von Fasern und aus Fasern gebildetes Flächenmaterial ist, welches zur Erzeugung der Primerschicht mit einer Vernetzer enthaltenden Lösung imprägniert wird um Eindringen von Wasser in die Baumwollfasern zu verhindern und dadurch die Faserquellung zu minimieren.
30. Ausrüstverfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Imprägnierung unter Verwendung von teilveretherten Hexamethylolmelamin- oder Dimethylolethylenharnstoffderivaten durchgeführt wird und das imprägnierte Trägermaterial anschliessend getrocknet wird.
31. Ausrüstverfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Synthese- oder Regeneratmaterial aus der Gruppe von Fasern, Geweben und Flächengebilden ist und auf der Oberfläche des Trägermaterials mittels Oberflächenmodifikation polymerfixierte Hydroxyl- oder Carbonylgruppen erzeugt werden.
32. Ausrüstverfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Polyestermaterial ist und die Oberflächenmodifikation eine 0.01 bis 1 % Teilverseifung, vorzugsweise eine 0.2 bis 0.4 % Teilverseifung ist.

33. Ausrüstverfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Synthese- oder Regeneratmaterial aus der Gruppe von Fasern, Geweben und Flächengebilden ist und zum Erzeugen der Primerschicht reaktivgruppenthaltige Polymere auf das Trägermaterial aufgebracht und anschliessend vernetzt werden, wobei auf der Oberfläche des Trägermaterials indirekt polymerfixierte Hydroxyl-, Carbonyl-, Amino- und/oder Thiolgruppen erzeugt werden.
34. Ausrüstverfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktivgruppenthaltigen Polymere aus der Gruppe von Polysacchariden, Lignin, Polyvinylalkohol gewählt sind und die Vernetzung mittels Verbindungen aus der Gruppe von Isocyanaten und α -Amylierungsprodukten erfolgt.
35. Ausrüstverfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion mindestens ein Dispersionsmittel, eine dispergierte Phase und mindestens ein Bindemittel umfasst.
36. Ausrüstverfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der zu applizierenden Dispersion eine Dispersionsmittel und dispergierte Phase enthaltende Emulsion in eine wässrige bindemittelhaltige Lösung einemulgiert wird.

Finishing of textile fibres, fabrics and sheet-like structures

The invention relates to water- and oil-repellent textile fibres and sheet-like structures and to a process for finishing textile fibres, fabrics and sheet-like structures, in particular for producing wash- and cleaning-resistant water- and oil-repellent finish effects on textile fibres, fabrics and sheet-like structures. These finish effects are generally called water-repellent and oil-repellent finishing.

A large number of water-repellent chemicals are currently used in textile finishing, a distinction being made on the one hand between water-repellent agents which are wash-proof and those which are not wash-proof, and on the other hand between those which contain fluorocarbon and those which do not contain fluorocarbon. The silicone-containing water-repellent agents represent a further group. The use of silicone-containing water-repellent agents in combination with fluorocarbon resins is also known. Fatty acid derivatives containing heavy metals, in particular paraffins with organometallic compounds, are employed by themselves and in combination with fluorocarbon resins in the finishing of textile fibres, fabrics and sheet-like structures.

All water-repellent agents have the common feature of their more or less non-polar, water-insoluble character, which is why they are used in the form of emulsions or microemulsions.

The water-repellent agents which are not wash-proof are of little importance nowadays, since the quality of the water-repellent effects which are to be achieved with them no longer meets current standards and requirements.

Most products which are to be encountered and the finishings produced with them are based on reactive, fat-modified α -aminoalkylation products, fluorocarbon resins and silicone derivatives or mixtures thereof. The best water-repellent effects can be achieved according to the current working procedure only with fluorocarbon resins or in combination with fat-modified, reactive, prepolycondensed α -aminoalkylation products (extenders) and self-crosslinking binders (boosters).

All those compounds which contain one or more covalently bonded alkyl radicals ($C_8 - C_{25}$) in parallel with at least one reactive group are called fat-modified compounds containing reactive groups. The fat-modified α -aminoalkylation products which are preferably used are $>N$ -methylol compounds of fatty amines, fatty acid amides and urea derivatives methylolated with formaldehyde, the methylol functions of which can also be partly etherified.

Because of the increased environmental awareness of consumers on the one hand and increasingly stricter legal directives on the other hand, textile finishings which also comply with the latest ecological standards are required to a greater degree. This means that both the fibre materials used and the dyestuffs and finishing substances must be environment-friendly in the broadest sense. The consumer demands textiles which can be worn without problems. In the case of items of clothing this means that they must be skin-friendly and free from substances which cause allergies, but at the same time meet the highest demands of wearing comfort and functionality.

During production of the textiles, the harmlessness when handling the raw materials and finishing and auxiliary substances used must be ensured. Harmless disposability of the waste chemicals, waste waters and waste air produced during the production and finishing is also required. In the context of a closed system, it should finally be possible to dispose of or recycle the textiles with the lowest possible pollution of the environment.

In total, these requirements already now lead to a ban on many dyestuffs, halogenated and silicon-containing chemicals and the silicones themselves such as are used e.g. in water-repellent finishing on clothing and industrial fabrics. Halogenated finishing agents in particular lead, when used, to waste water constituents which can be disposed of only with difficulty and to disposal problems for the industrial textiles and items of clothing finished with them at the end of their life.

The object of the invention is to realize a new textile finishing process, in particular for the water and oil repellency treatment of textiles (hydrophobicity and oleophobicity) which allows the production of textile fibres and sheet-like structures which, at the highest level, are equivalent or superior in their functional properties to the products produced by known

finishing processes, but which allows the chemicals currently employed as standard to be replaced completely or in part by new compounds which have not hitherto been customary.

It is another object of the present invention to provide water and oil repellency treatments of textiles which allow a water- or oil-repellent effect which decreases with time to be regenerated again completely or at least in part.

It is another object of the present invention to provide a textile finishing process which allows undesirable environment-unfriendly chemicals to be dispensed with, without having to make reductions in the quality and functionality of the finish.

These objects are achieved by a new water-repellent or oil-repellent finishing layer according to patent claim 1, new textile articles according to patent claim 19 and a new finishing process according to patent claim 23.

An essential feature of the invention is the use of a dispersion system (dispersions also including emulsions) as a "guest-host" system which allows spatial self-organization of the finishing components. By the self-organization of the "guest" and "host" components, or the dispersed phase and the dispersing agent, anisotropic distribution of the "guest" component or dispersed phase within the "host" component occurs within the finishing layer. The "guest" component becomes concentrated on the finishing layer surface in the finished finishing layer and as a result dominates the physical, chemical and physico-chemical properties at this phase boundary between the finishing layer applied and the surrounding atmosphere.

By gel-forming additives in the aqueous phase of the dispersion system, such as e.g. high molecular weight soluble polysaccharides or polar, crosslinking components, such as e.g. glycerol and methoxymethylolated urea derivatives, a membrane formation occurs on the fabric in parallel with the self-organization mentioned. In this process, the dispersion system, which is homogeneous at the start, divides into two liquid phases, called a coacervate, as a function of the drying conditions. One of the two phases chiefly contains the gel-forming polymer contents, while the other is dominated by the non-polar hydro- or oleophobic components. As a result of the crosslinking reaction and desolvation which progress during the drying, contraction of the polymer gel occurs, as a consequence of which the pore system of a membrane is formed from the structure previously present as a gel.

The finished finishing layer is substantially a dispersion in the gel state. The heterodisperse system can be used to form columnar structures and therefore to form a micro-rough surface on the finished textile, which has a so-called "lotus" effect. This phenomenon is known from nature (Ultrastructure and chemistry of the cell wall of the moss *Rhacocarpus purpurascens*: a puzzling architecture among plants [1,2]) and according to the present invention is applied to textile water-repellent or oil-repellent finishes. The natural "lotus" effect is based on a three-dimensional surface structure, the wax crystals formed by self-organization on leaves producing a micro-roughness which greatly promotes the self-cleaning effect of plants [3]. The self-organization and membrane structure formation, or the trend towards partial phase separation of the "guest" and "host" components, leads to a concentration of the water-repellent or oil-repellent "guest" components on the surface, or the phase separation layer between the finishing layer and the surrounding air. The self-organization of the "guest" and "host" components thus leads to considerably increased water-repellent or oil-repellent effects on the finishing layer surface compared with a uniformly distributed system.

The new finishing process allows, in contrast to the known processes, environment-unfriendly chemicals to be dispensed with completely or partly, if required. The particular chemicals to be employed are chosen on the one hand on the basis of the requirements profile of the finish and on the other hand with the aid of their physical, chemical and physico-chemical suitability in the context of a) formation of the desired three-dimensional surface structure (the columnar structure to achieve the "lotus" effect) and/or b) an inherent phase instability which develops in the water repellency or oil repellency liquor.

For this purpose, according to patent claim 1, at least two different water-repellent chemicals and crosslinkable chemicals which form a gel structure (dispersing agent and dispersed phase) which, on the basis of their physical, chemical and physico-chemical properties, result in the desired micro-roughness and/or an inherent phase instability of the water repellency liquor during a subsequent drying and fixing process are applied to the fibre or fabric surface.

The self-organization and membrane formation is determined both via the phase instability and by phase transitions of one or more finish components.

Essential properties of the water-repellent system are therefore different states of aggregation of the water-repellent components and/or thermodynamic instability of the mixed phase (oil-in-water emulsion), as a consequence of which, in the context of a self-organization process, one of the water-repellent components orientates itself to an increased extent at the interface (liquid/gas phase or solid/gas phase) in the same way as a surfactant or, for example, allows columnar structures to form. The dispersion, which is sol-like on application, is converted into a gel state in the further process. During this, one of the water-repellent components, that is to say the "host" or the dispersing agent, forms an amorphous matrix or membrane structure in which the second component, that is to say the "guest" or the dispersed phase, is embedded, corresponding to a "guest-host" system.

The second or "guest" components can be divided roughly into two groups on the basis of their functional properties. On the one hand, "lotus" components can be referred to, and on the other hand "micelle" components. Both groups of components have a certain mobility during drying up to fixing thereof, which is of decisive importance for the self-organization and therefore for the desired water-repellent or oil-repellent effect.

The new finishing layer allows the gel state of the dispersing agent and dispersed phase to be converted at least partly reversibly into a sol state by supplying energy. This enables the decreasing water or oil repellency to be regenerated again completely or at least in part, above all after relatively long exposure of the finishing layer to stresses. No material at all has to be supplied here externally. The capacity for self-organization and the mobility of the colloids in the sol-like dispersion leads to reorganization and concentration at the surface of the finishing layer, the interface to the surrounding medium. In the simplest case, the hydro- or oleophobic action of a textile article with the new finishing layer can already be refreshed by simple heating in a tumble dryer.

The "guest-host" system described can be extended by additional components according to the requirements profile of the finish. Examples are the co-use of polymeric film-forming agents, in order to improve on the one hand the adhesion to the textile material and on the other hand the wash-proof nature of the finish.

The preparation of the water repellency or oil repellency liquors is of considerable importance for the self-organization or formation of columnar structures. For this purpose, the main component in terms of amount (extender) of the water-repellent or oil-repellent system is brought into an aqueous emulsion, into which the second component, which as a rule is even more non-polar than the main component, is emulsified. In parallel with this, a second solution which contains the gel-forming chemicals, that is to say the polymeric binder and any catalysts, is prepared. An oil-in-water emulsion is produced with the two solutions by emulsifying the emulsion containing the water-repellent agent into the aqueous solution containing the gelling chemicals. The emulsification of the water-repellent or oil-repellent components is effected e.g. with high-speed stirring (rotor/stator principle) or high pressure mixing systems. The water repellency or oil repellency liquors prepared in this way are applied to the textile goods by conventional industrial application techniques, such as padding, coating, spraying or foaming.

For better adhesion of the water-repellent or oil-repellent layer, especially in the case of synthetic fibre materials, adhesive layers, which are also called primer layers, can be applied. The aim of establishing a primer layer on synthetic fabrics is to provide directly or indirectly polymer-fixed reactive groups for covalent fixing of the water-repellent or oil-repellent or binder chemical of the water-repellent or oil-repellent layer. Primer layers in the case of natural fibre materials serve, for example, to control swelling or the crease resistance which is often required in parallel with water repellency or oil repellency.

The production of primer layers and their use depend on the chemical character of the carrier material. In the case of carrier materials of synthetic or regenerated fibres, fabrics or sheet-like structure, it has proved advantageous either to form the primer layer directly from a modified carrier material surface or to apply crosslinked naturally occurring or synthetic polymers containing hydroxyl, carbonyl, amino or thiol groups to the carrier material. Thus, for example, polyester materials offer the possibility of generating polymer-fixed hydroxyl and carboxyl groups via partial hydrolysis of the polyester. During these partial hydrolyses upper layers of the polyester material are removed, corresponding to a proportion of 0.01 to 1% of the polyester material, preferably 0.2 to 0.4%.

Indirectly polymer-fixed reactive groups can be generated, for example, by application of naturally occurring or synthetic polymers containing hydroxyl groups, such as lignin, polysaccharides, polyvinyl alcohol etc., and subsequent crosslinking with, for example, isocyanates or α -aminoalkylation products, such as e.g. dimethylolethyleneurea or hexamethylolmelamine derivatives.

The polymeric binders or gel-forming agents employed in combination with the water-repellent agents can be crosslinkable, polycondensed formaldehyde resins (Luwipal 66 from BASF) or individual components thereof, prepolymeric acrylic or methacrylic acid derivatives, isocyanates, polyurethanes etc., in combination with compounds which carry several reactive groups, such as e.g. polysaccharides, glycerol or gelatine. All binder or gelling systems are distinguished by a limited miscibility with water, which they possess as a property inherently or after appropriate heat treatment.

Components which can be employed as the main water-repellent components, also called extenders, are monomeric or prepolymeric or prepolycondensed, but always fat-modified non-polar acrylates, methacrylates, isocyanates or epoxide and urea derivatives, which can be fixed in a wash-resistant manner on the textile goods by a heat treatment and appropriate catalysts.

The "guest" component or dispersed phase, which, because of its properties, is chiefly responsible for the self-organization of the water-repellent or oil-repellent layer (phase separation) and the formation of columnar structures with an aligned orientation at the phase boundary, can comprise very different, but always very non-polar, hydro- or oleophobic auxiliaries, depending on the requirements profile of the finish.

- There may be mentioned specifically silicones oils, fat-modified esters, ethers or amides (such as, for example, glycerol esters and ethers, sorbitan esters and ethers) as high-boiling, non-polar liquids which diffuse to the phase boundary (solid/gas) during the fixing process and are fixed in a position which promotes the water-repellent or oil-repellent effect.

- Another group is formed by fatty acid esters, alkyl ethers (C₁₂ - C₂₅) and, for example, polycondensed fatty acid amides, which are dispersed as solids into the water repellency or oil repellency emulsion and melt completely or only partly during the subsequent thermal fixing, and dominate the phase boundary with their physical properties in the sense of the desired effect.
- A third group comprises substances which form columnar structures. These include e.g. micronized waxes (particle sizes of 0.1 - 50 µm, preferably about 20 µm), such as e.g. polyolefin and fatty acid amide waxes and waxes as fat-modified aminoalkylation products and water-repellent silicon dioxide particles (particle sizes of 5 to 100 nm), preferably nanoparticles with particle sizes of 5 to 50 nm, which are likewise dispersed in the water repellency or oil repellency liquor and are then fixed in the finishing layer. Examples of such substances are Ceridust waxes (Clariant) or Aerosils (Degussa), which are preferably used.

The following examples give an insight into the efficiency of the process.

Example 1: On a polyester fabric with a weight per square metre of 180 g, a primer layer to promote adhesion between the polyester and water-repellent layer is produced by partial hydrolysis (0.3%). The fabric pretreated in this way is impregnated with a water repellency liquor with a liquor application of approx. 60%, subsequently dried and subjected to condensation at 150°C for 3 minutes. The water repellency liquor contains the following components:

Water	923.5	ml/l
Citric acid	5	g/l
Aluminium sulphate	0.5	g/l
Perapret HVN (binder)	26	g/l
Guar (gel-forming agent)	2	g/l
Phobotex FTC (extender)	40	g/l
Glycerol monooleate	5	g/l

The water-repellent fabric is distinguished by very good test ratings such as are conventionally to be obtained only if fluorocarbon resins or silicone impregnations are used (tab 1). The spray test according to ISO 4920-1981, the Bundesmann water-repellent rating (ISO 9865/1993) and the gravimetrically determined percentage uptake of water during the rain test serve as evaluation criteria.

Tab. 1: Test values of the water repellency

	Original	After 3 washings (acc. to EN 26330)
Spray test	100%	100%
Water uptake	9%	12%
Water-repellent ratings	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/4, 10'/4

Example 2: On a polyester fabric with a weight per square metre of 250 g, a primer layer is established by partial hydrolysis (0.5%). The fabric pretreated in this way is impregnated on a padder with a liquor application of 55% and dried continuously on a stenter at 80°C. Fixing of the water-repellent finish is carried out at 160°C for three minutes.

The water repellency liquor contains, in addition to the other components, water-repellent silicon dioxide nanoparticles (Aerosil R812S), which are responsible for the columnar structures of the water-repellent layer.

Water	757	ml/l
Acetic acid	5	g/l
Aluminium sulphate	0.5	g/l
Glycerol	3	g/l
Lyofix CHN	9	g/l
Cerol EWL	220	g/l
Tripalmitin	4	g/l
Aerosil R812S	1.5	g/l

The treated fabric is distinguished by a very soft "dry" handle, in addition to very good water repellency results (tab. 2); this is in contrast to silicone water repellency treatments, which produce a smooth handle. Another advantage is the improved slip resistance of the fabric. The evaluation criteria are analogous to those of example 1.

Tab. 2: Test values of the water repellency

	Original	After 3 washings
Spray test	100%	100%
Water uptake	7%	9%
Water-repellent ratings	1'5, 5'5, 10'5	1'5, 5'5, 10'5

Example 3: A boiled and bleached cotton fabric with a weight per square metre of 150 g is impregnated, before the water repellency treatment, with a solution which contains a crosslinking agent in order to minimise the penetration of water into the fibres or swelling of the fibres on later contamination with water. To produce this primer layer, the impregnating liquor contains 10 g/l Rucon FAN (Rudolf Chemie), 3 g/l citric acid, 5 g/l magnesium chloride and 10 g/l Perapret HVN (BASF). After impregnation with the primer liquor, the fabric is dried at 110°C for two minutes. The water repellency liquor, which contains all the components for producing the water-repellent effect formed by phase separation, is now applied.

Water	922.3	ml/l
Guar	2	g/l
Citric acid	3	g/l
Aluminium sulphate	1	g/l
Phobotex FTC	50	g/l
Methacrylic acid dodecyl ester	15	g/l
Urea peroxide	1.5	g/l
Iron sulphate	0.2	g/l

Tris-(trimethylsilyl) phosphate 5 g/l

After impregnation of the fabric carried out on a padder (liquor application 72%), drying is carried out at 100°C on a stenter. Fixing of the water-repellent chemicals is also carried out on a stenter at 160°C for two minutes.

The water repellency produced in this manner shows analogous test values to those found for examples 1 and 2.

Tab. 3: Test values of the water-repellency

	Original	After 3 washings
Spray test	100%	100%
Water-repellent ratings	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/5, 10'/5

Example 4: A pretreated and dyed cotton/polyester fabric (70/30) with a weight per square metre of 120 g is impregnated with a crosslinking agent solution for subsequent crosslinking of the cotton content, and dried at 130°C and subjected to precondensation. A low-formaldehyde urea derivative (dimethoxy-ethyleneurea), using citric acid and magnesium chloride as catalysts, is used as the crosslinking agent.

In a second working operation, oil repellency treatment of the fabric is carried out by applying a liquor with the following components to the fabric and drying for one minute at 120°C. The liquor uptake is 65%, based on the fabric dry weight.

Water	953	ml/l
Acetic acid 60%	1	ml/l
Ruco-Guard EPF 1561	40	g/l
Ruco-Guard LAD	4	g/l
Aerosil R812S	2	g/l

Fixing is carried out on a stenter at a temperature of 160°C for one minute.

The finished fabric shows very good hydro- and oleophobic properties, as shown by the test values of table 4.

Tab. 4: Measurement value table of the oil repellency

	Original	After 3 washings
Spray test	100%	100%
Water-repellent ratings	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/5, 10'/5
Oleophobicity*	6	6

* in accordance with AATCC Test Method 118-1997 (Oil repellency: Hydrocarbon Resistance Test)

Example 5: A double fabric with the following composition: 80% Polyami, 10% PES-Coolmax[®] and 10% Lycra with a weight per square metre of 170 g is coated with a foamed liquor in order to render the fabric water-repellent chiefly on one side. The coating liquor contains all the chemicals for achieving the water-repellent effect and for formation of columnar structures.

Water	914.5	g/l
Citric acid	5	g/l
Aluminium sulphate	0.5	g/l
Phobotex FTC	60	g/l
Glycerol	3	g/l
Lyofix CHN	10	g/l
Tripalmitin	4	g/l
Ceridust 9615A	3	g/l

The water repellency liquor is metered into the coating device of a stenter via a foam-producing unit and is applied in this way to the fabric on one side. Drying is carried out at a cooling limit temperature of approx. 50°C on the stenter mentioned, on which the

condensation/fixing is also subsequently carried out. This is carried out at 160°C for two minutes.

The effects achieved with this finish (tab. 5) show a very good hydrophobic action with a simultaneously good transportation of moisture, which is very important for sports clothing.

Tab. 5: Test data of the finish

	Original	After 3 washings
Spray test	100%	100%
Water-repellent ratings	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/4, 5'/4, 10'/4
Water uptake	7%	13%

Example 6: A polyamide fabric with a weight per square metre of 150 g is impregnated with a liquor, the constituents of which form columnar structures on the basis of the self-organization of the components which occurs during fixing. Wollpol A 702 (acrylic prepolymer which crosslinks under acid conditions, Reichhold) and acrylyl stearate are components of the binder system for better fixing of Phobotex FTC, which is emulsified in microdisperse form in the liquor. The water repellency liquor is applied to the fabric by means of a padder, the fabric then being dried and subjected to condensation on a stenter. The water repellency liquor comprises the following components:

Water	825.5	ml/l
Isopropanol	50	ml/l
Meypro-Guar Casaa M-200	2	g/l
Magnesium chloride x 6 H ₂ O	4	g/l
Wollpol A 702 50%	30	g/l
Acrylyl stearate	10	g/l
Phobotex FTC	75	g/l
Azoisobutyronitrile	0.5	g/l

The drying temperature is 60°C and the condensation conditions are 150°C over a treatment duration of 2.5 minutes.

The water-repellent finishing carried out in this way is distinguished by very good effects, which are demonstrated in table 6. The fabric rendered water-repellent in this manner is outstandingly suitable for use of sportswear articles.

	Original	After 3 washings
Spray test	100%	100%
Water-repellent ratings	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/5, 10'/5
Water uptake	3%	8%

A "host" system based on acrylate is described below with the aid of two further use examples. The replacement of the stearin-modified melamine-formaldehyde resins described above by stearin-modified polyacrylate has proved advantageous, inter alia, for the stability of the emulsion.

Various modified acrylic acid and methacrylic acid monomers (such as, for example: acrylic acid dodecyl ester, methacrylic acid dodecyl ester, acrylic acid and methacrylic acid esters with a terminal tert-butyl grouping, acrylic acid and methacrylic acid esters with a trimethylsilane grouping), which give a statically modified, meltable, crosslinkable prepolymer by emulsion polymerization, were investigated.

Example 7: A polyester fabric with a weight per square metre of 230 g is impregnated with a water repellency liquor, the "host" component of which comprises a stearyl-modified, crosslinkable acrylic prepolymer. The acrylic prepolymer is prepared by an emulsion polymerization process. The acrylic prepolymer is used as a 20 - 40% stock emulsion. For better stabilization of the "guest-host" system, the triglyceride ("guest"), which migrates to the layer surface in the course of fixing on the fabric, is already admixed during preparation of the acrylate emulsion. The stock emulsion containing the acrylic prepolymer and the triglyceride is then stirred, together with the other chemicals, into a water reservoir in accordance with the following instructions. The stearyl-modified acrylic prepolymer is

distinguished by a very good film formation, which takes place during drying in the temperature range of 60 - 90°C.

Water	733	g/l
Isopropanol	80	g/l
Sorbitan monolaurate (Span 20)	2.5	g/l
Acrylate stock emulsion 32%	180	g/l
Aerosil R 812 S	4.5	g/l

The water-repellent liquor is applied by impregnation of the fabric. The application weight is 48%, based on the fabric dry weight. The drying conditions are 110°C for 1.5 minutes. The subsequent condensation is carried out at 150°C for 2 minutes.

The water-repellent finish produced on the basis of acrylate is directly comparable to the Phobotex finishes in respect of the water repellency criteria, but has the advantages of a considerably higher liquor stability and a practically formaldehyde-free finish.

	Original	After 3 washings
Spray test	100%	100%
Water uptake	6%	8%
Water-repellent ratings	1'5, 5'5, 10'5	1'5, 5'4, 10'4

Example 8: A polyester fabric, the intended use of which is in the sportswear articles sector, is provided with a water-repellent finish which corresponds to the "guest-host" principle already mentioned several times. The "host" system is formed by an acrylic prepolymer which is prepared by the emulsion polymerization process from a monomer mixture comprising methacrylic acid, methacrylic acid dodecyl ester and tert-butyl-amino-ethyl methacrylate (SERPOL QMO 204). To prepare the acrylate stock emulsion, 10% of a stearyl triglyceride, based on the weight of monomer, is admixed to the monomer mixture. The solids content of the acrylate stock emulsion is 35%. The acrylic prepolymer containing the

triglyceride has outstanding melting properties at 50 - 90°C, combined with the desired film formation and the intrinsic dynamic orientation of the triglyceride on the layer surface. To prepare the water repellency liquor, the acrylate stock emulsion is stirred into a water reservoir together with the other, in some cases predispersed chemicals (e.g. Aerosil R 812 S).

Water	794	g/l
Isopropanol	50	g/l
Acrylate stock emulsion 35%	150	g/l
Aerosil R 812 S	5	g/l
Polyvinylpyrrolidone K 90	1	g/l

Application is carried out by impregnating the fabric with a liquor application of 55%. Subsequent drying is carried out at 110°C for 1.5 minutes. Self-crosslinking of the acrylic prepolymer occurs due to the subsequent condensation, resulting in a very high resistance to washing.

The fabrics finished according to these instructions show very good water-repellent properties with a high resistance to washing, such as are otherwise achieved only with fluorinated water-repellent agents.

	Original	After 3 washings
Spray test	100%	100%
Water uptake	5%	7%
Water-repellent ratings	1'/5, 5'/5, 10'/5	1'/5, 5'/5, 10'/5

Bibliography:

- [1] H.G. Edelmann, C. Neinhuis, M. Jarvis, B. Evans, E. Fischer, W. Barthlott
 "Ultrastructure and chemistry of the cell wall of the moss *Rhacocarpus purpurascens*:
 a puzzling architecture among plants",
 Planta (1998) 206, 315-321

- [2] PCT/EP95/02934,
Priority dates: P 44 26 962.5 of 29.07.1994
Applicant: W. Barthlott,
Title: "Self-cleaning surfaces of objects and process for producing same"
- [3] W. Barthlott, C. Neinhuis,
"Nur was rauh ist, wird von selbst sauber [Only what is rough becomes clean by itself]"
Technische Rundschau no. 10 (1999), 56 - 57

Patent claims

1. Water-repellent or oil-repellent finishing layer comprising at least two water-repellent or oil-repellent components, wherein a first component comprises at least one dispersing agent and a second component comprises at least one dispersed phase or colloid and the dispersing agent and dispersed phase are present in a gel state, and wherein colloids of the dispersed phase are distributed anisotropically in the dispersing agent, so that the colloids are present in concentrated form in the region of a finishing layer surface which forms a phase boundary layer between the finishing layer and surrounding atmosphere.
2. Water-repellent or oil-repellent finishing layer according to claim 1, characterized in that the finishing layer surface has a water or oil repellency which is equivalent or increased with respect to the dispersing agent.
3. Finishing layer according to claim 1, characterized in that the dispersed phase comprises water- or oil-repellent colloids which are present in concentrated form at the finishing layer surface in a spatial arrangement which promotes the water-repellent effect.
4. Dispersed phase according to claim 3, characterized in that it comprises at least one non-polar, hydrophobic compound or a combination of such compounds from one of the following groups:
 - silicone oils, fat-modified esters and ethers as high-boiling, non-polar liquids,
 - fatty acid esters, C₁₂ to C₂₅ alkyl ethers and polycondensed fatty acid amides as solids.
5. Dispersed phase according to claim 4, characterized in that the high-boiling, non-polar liquids include glycerol esters or ethers or sorbitan esters or ethers.

6. Finishing layer according to claim 1, characterized in that the dispersed phase comprises solid particles which form columnar structures of aligned orientation at the finishing layer surface, so that the micro-roughness of the surface produces a "lotus" effect.
7. Finishing layer according to claim 6, characterized in that the dispersed phase comprises at least one compound or a combination of compounds from one of the following groups:
 - micronized waxes with particle sizes of between 0.1 and 50 μm ,
 - waxes as fat-modified aminoalkylation or polyamide products,
 - water-repellent silicon dioxide nanoparticles with particle sizes of between 5 - 50 nm.
8. Dispersed phase according to claim 7, characterized in that it comprises micronized waxes from the group consisting of polyolefin and fatty acid amide waxes, and water-repellent silicon dioxide.
9. Finishing layer according to claim 1, characterized in that the dispersing agent comprises at least one water-repellent agent or a combination of water-repellent agents.
10. Water-repellent agent according to claim 9 from the group consisting of fat-modified, non-polar acrylates, methacrylates, isocyanates, epoxide derivatives and urea derivatives.
11. Water-repellent agents according to claim 10, characterized in that they are monomeric, prepolymeric or prepolycondensed.
12. Finishing layer according to claim 1, characterized in that the dispersing agent comprises a polymeric binder.

13. Finishing layer according to claim 12, characterized in that the binder comprises crosslinked prepolycondensed formaldehyde resins or individual components thereof or prepolymeric compounds or individual components thereof from the group consisting of acrylic acid derivatives, methacrylic acid derivatives, isocyanates and polyurethanes.
14. Prepolymers according to claim 13, characterized in that they are chosen from the group consisting of modified acrylic acid and methacrylic acid monomers.
15. Prepolymers according to claim 14, characterized in that they include compounds from the group consisting of acrylic acid dodecyl ester, methacrylic acid dodecyl ester, acrylic acid and methacrylic acid esters with a terminal tert-butyl grouping and acrylic acid and methacrylic acid esters with a trimethylsilyl grouping, which can be converted by emulsion polymerization into statically modified, meltable, crosslinkable prepolymers.
16. Finishing layer according to one of claims 13 to 15, characterized in that the binder comprises compounds which carry several reactive groups.
17. Finishing layer according to claim 16, characterized in that the compounds which carry several reactive groups are chosen individually or in combination from the group consisting of polysaccharides, glycerol and gelatine.
18. Finishing layer according to claim 1, characterized in that the gel state of the dispersing agent and dispersed phase can be converted at least partly reversibly into a sol state by supplying energy.
19. Textile article comprising a carrier material chosen from a group which includes textile fibres and sheet-like structures, and a water-repellent or oil-repellent finishing layer, according to one of the preceding claims, applied to the carrier material.

20. Textile article according to claim 19, characterized in that a primer layer is arranged between the carrier material and water-repellent or oil-repellent finishing layer for improved adhesion and binding of the water-repellent or oil-repellent layer.
21. Textile article according to claim 20, characterized in that the textile goods include natural materials and the primer layer comprises components which are swelling-reducing and crosslinking with respect to the textile goods.
22. Textile article according to claim 20, characterized in that the carrier material comprises synthetic and regenerated fibres, fabric or sheet-like structures and the primer layer is formed from a modified carrier material surface or crosslinked naturally occurring or synthetic polymers containing hydroxyl, carbonyl, amino or thiol groups.
23. Process for application of a finishing layer to a textile carrier material from the group consisting of fibres, fabrics and sheet-like structures using a water-repellent or oil-repellent layer,
wherein, in a first step, a dispersion which comprises at least one dispersing agent and a dispersed phase, according to one of claims 1 to 13, is applied to the carrier material, the dispersion being present in a sol state during the application and the dispersion being converted into a gel state in a subsequent step.
24. Finishing process according to claim 23, characterized in that the finishing layer is dried to a degree of drying of approximately 5%.
25. Finishing process according to claim 23, characterized in that the dispersion is prepared by an oil-in-water (O/W) emulsion of the water-repellent dispersing agent in water and subsequent emulsifying-in of the dispersed phase.
26. Finishing process according to claim 24, characterized in that the gel state can be converted at least partly reversibly into the sol state by supplying energy.

27. Finishing process according to claim 23, characterized in that before application of the water-repellent or oil-repellent layer, the surface of the carrier material is provided with a primer layer for improved adhesion of the water-repellent or oil-repellent layer.
28. Finishing process according to claim 27, characterized in that reactive groups fixed indirectly or directly on the carrier material for covalent bonding of the water-repellent or oil-repellent layer are provided by the primer layer.
29. Finishing process according to claim 27, characterized in that the carrier material is cotton material from the group consisting of fibres and sheet-like material formed from fibres, and is impregnated with a solution containing a crosslinking agent to produce the primer layer, in order to prevent penetration of water into the cotton fibres and thereby to minimise swelling of the fibres.
30. Finishing process according to claim 29, characterized in that the impregnation is carried out using partly etherified hexamethylolmelamine or dimethylolethyleneurea derivatives and the impregnated carrier material is then dried.
31. Finishing process according to claim 27, characterized in that the carrier material is a synthetic or regenerated material from the group consisting of fibres, fabrics and sheet-like structures and polymer-fixed hydroxyl or carbonyl groups are produced on the surface of the carrier material by means of surface modification.
32. Finishing process according to claim 31, characterized in that the carrier material is a polyester material and the surface modification is a 0.01 to 1% partial hydrolysis, preferably a 0.2 to 0.4% partial hydrolysis.
33. Finishing process according to claim 27, characterized in that the carrier material is a synthetic or regenerated material from the group consisting of fibres, fabrics and sheet-like structures and, to produce the primary layer, polymers containing reactive groups are applied to the carrier material and then crosslinked, indirectly polymer-

fixed hydroxyl, carbonyl, amino and/or thiol groups being generated on the surface of the carrier material.

34. Finishing process according to claim 33, characterized in that the polymers containing reactive groups are chosen from the group consisting of polysaccharides, lignin and polyvinyl alcohol and the crosslinking is carried out by means of compounds from the group consisting of isocyanates and α -aminoalkylation products.
35. Finishing process according to claim 27, characterized in that the dispersion comprises at least one dispersing agent, a dispersed phase and at least one binder.
36. Finishing process according to claim 35, characterized in that for the preparation of the dispersion to be applied, an emulsion containing dispersing agent and dispersed phase is emulsified into an aqueous binder-containing solution.

Translator's note:

The following errors have been found in the German and amended in the translation:

Page 3, line 19 - For "erlauben" read "erlaubt"

Page 3, line 24 - For "hydro-" read "Hydro-"

Page 7, line 29 - Insert space before "enthaltende"

Page 11, line 7 -For "gavimetrisch" read "gravimetrisch"

Page 16, line 24 - For "ausgewesen" read "ausgewiesen"

Page 17, line 12, page 23, line 21 - For "Trimehyl" read "Trimethyl"

Page 17, line 13, page 23, line 22 - Is "statisch" correct - not amended

Page 27, line 11 - Repetition of "gruppen"

Page 27, line 14 - For "Amylierungs" read "Aminoalkylierungs"

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.